

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04894

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02, B01D61/14, A23L2/52, C25B9/00, A23L1/30, C02F1/08, C02F1/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02, B01D61/14, A23L2/52, C25B9/00, A23L1/30, C02F1/08, C02F1/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI, JICST FILE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Chemical Physics Letters, Vol.289, Nos.3/4 (1998), Craig Collins, et al, "High-resolution 2H Solid-state NMR study of water intercalated in fullerene C60" pp.338-340	1-5
A	Phys. Chem. Fullerenes Deriv., (1995) Vonk. O. M, et al, "Mass-spectral Investigation of the water fullerene solutions" pp.77-80	1-5
A	J. Chem. Soc. Chem. Commun., Vol.12, (1995), Grigoriy V. Andrievsky, et al, "On the Production of an Aqueous Colloidal Solution of Fullerenes" pp.1281-1282	1-5
A	JP, 10-45408, A (New Aqua Gijutsu Kenkyusho K.K.), 17 February, 1998 (17.02.98), Full text (Family: none)	1-5
A	JP, 5-294605, A (Takasago Seisakusho K.K.), 09 November, 1993 (09.11.93), Full text (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 October, 2000 (16.10.00)

Date of mailing of the international search report  
24 October, 2000 (24.10.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01B31/02, B01D61/14, A23L2/52, C25B9/00, A23L1/30, C02F1/08, C02F1/46

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01B31/02, B01D61/14, A23L2/52, C25B9/00, A23L1/30, C02F1/08, C02F1/46

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, WPI, JICST科学技術文献ファイル

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Chemical Physics Letters, 第289巻, 第3/4号 (1998), Craig Collins, et al 「High-resolution <sup>2</sup> H Solid-state NMR study of water intercalated in fullerene C <sub>60</sub> 」 p. 338-340	1-5
A	Phys. Chem. Fullerenes Deriv., (1995) Vonk. O. M, et al 「Mass-spec tral Investigation of the water fullerene solutions」 p. 77-80	1-5
A	J. Chem. Soc. Chem. Commun., 第12巻 (1995), Grigoriy V. Andrievsky, et al 「On the Production of an Aqueous Colloidal Solution of Fullerenes」 p. 1281-1282	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 10. 00

国際調査報告の発送日

24.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

## PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/04894	国際出願日 (日.月.年) 21.07.00	優先日 (日.月.年) 22.10.99	
出願人(氏名又は名称) ファイルド株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/28921 A1

(51) 国際特許分類: C01B 31/02, B01D 61/14, A23L 2/52,  
C25B 9/00, A23L 1/30, C02F 1/08, 1/46

京都府京都市上京区烏丸通上立売下ル 御所八幡町  
110番地 かわもとビル4F Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04894

(22) 国際出願日: 2000 年 7 月 21 日 (21.07.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 平 11/301149  
1999 年 10 月 22 日 (22.10.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ファイ  
ルド株式会社 (PHILD CO., LTD.) [JP/JP]; 〒602-0023

(72) 発明者; および

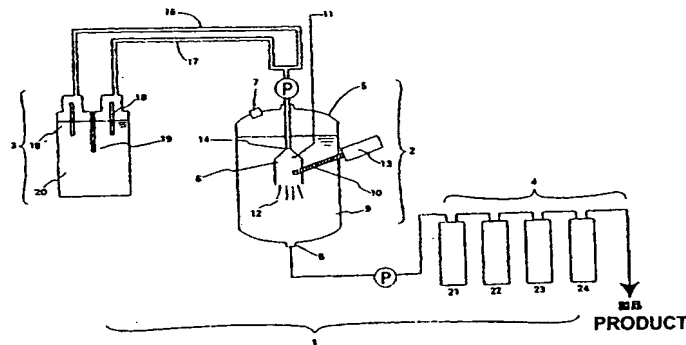
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 平田好宏 (HI-  
RATA, Yoshihiro) [JP/JP]. 上田善雄 (UEDA, Yoshio)  
[JP/JP]. 高瀬浩明 (TAKASE, Hiroaki) [JP/JP]; 〒602-  
0023 京都府京都市上京区烏丸通上立売下ル 御所八  
幡町110番地 かわもとビル4F ファイルド株式会社内  
Kyoio (JP).

(74) 代理人: 弁理士 児玉喜博(KODAMA, Yoshihiro); 〒  
101-0021 東京都千代田区外神田2-17-2 延寿お茶の水  
ビル3F Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING FULLERENE WATER

(54) 発明の名称: フラーレン水の製造方法及びその装置



(57) Abstract: A method for producing a fullerene water which comprises burning a mixed gas of hydrogen and oxygen in a vessel having high pressure water and burning carbon by the resultant combustion gas, to thereby produce a fullerene water which comprises water and, floating in the water, fullerene particles having water molecules incorporated therein. The fullerene water is useful as a health water.

(57) 要約:

WO 01/28921 A1

健康水として優れたフラーレンを含む健康水の製造方法及びその装置を提供するものである。高圧水中で、酸素と水素の混合ガスを燃焼させ、その燃焼ガスでカーボンを燃焼させることにより、水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を製造する。得られたフラーレン水は、健康飲料水として有用である。



(81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, HU, ID, IN, KR, MX,  
NO, NZ, PL, RO, RU, SG, TR, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## フラーレン水の製造方法及びその装置

技術分野

本発明は、フラーレン水に関するもので、60個の炭素原子が球状構造をなすフラーレンが浮遊する水を製造する方法及び製造するための装置並びにそれによって得られた健康飲料水に関するものである。

背景技術

古くから、炭や炭素（カーボン）には、多様な効用があり、各方面において多用されており、特に脱臭や防腐作用などが重用されてきた。一方、炭素の健康や治療における人体への効能も認識されていたが、最近の社会の健康志向に応じて、炭素の健康面への利用が再認識され、備長炭や竹炭などが水質改善用や調理用に販売使用され、ますます注目を集めようとしている。

炭、炭素材料の利用分野分野において、10数年ほど以前に「フラーレン」という新規な材料が発見され、ダイヤモンドとグラファイトに次ぐ第三の結晶体として認識されており、1990年、ドイツとアメリカの共同研究により特殊な条件で作ったススからフラーレンの単離に成功し、1991年、カリウム金属でドープしたフラーレンフィルムが臨界温度18Kで超伝導を示すことが報告されて以来、フラーレンの研究は一気に加速している。フラーレンを単離するという量産法の見通しがたったことと、フラーレンが示す物性が、基礎及び応用の両領域の研究員の好奇心をますます引きつけている。フラーレンの研究・技術開発が健康に進展すれば、ノーベル賞の対象にもなると期待されているところである（谷垣勝己、菊地耕一、阿知波洋次、入山啓治著「フラーレン」、産業図書株式会社、平成4年10月初版、XVii）。

フラーレンは、60個の炭素原子が球状構造をなすものが代表的で、五角形と六角形を組み合わせた模様のサッカーボールに似た構造の炭素分子であって、物理的かつ化学的に安定な分子であり、図4の物性を持つものとして知られている

(全掲書、p. 16)。

フラーレンの化学反応による合成は、未だ報告されていないが、上述するように物理的手法により製造が可能となり、黒鉛をアーク放電やレーザ光照射により気化し、炭素蒸気を発生させ、これを冷却し、煤を形成させ、その中にフラーレンを生成せしめる方法が、代表的な製造法である。これらの方法により得られたフラーレンは、図3に示すように60個の炭素原子が球状構造をなすサッカーボールに似た構造であり、黒鉛からグラファイトが単離し、五個の六角形構造が朝顔の花の様な構造となり、これに炭素原子が再配列し球状に近くなり、次いでエネルギー的に安定したサッカーボール形状となると考えられている。煤の中に生成されたフラーレンは、溶媒に溶かして液体カラムクロマトグラフィ法などの精製法により単離して精製される。

フラーレンのサッカーボール様の構造は、マスペクトルの $C_{60}$ のピークやX線による結晶構造解析、及び $^{13}C$ -NMRスペクトルや赤外線吸収スペクトルなどにより確定されている。

このように、フラーレンは製造法や精製法が確立され、その物理的ないし化学的な性質も明らかになるにつれ、新しい次世代の機能性材料として注目を集め、種々の分野における有用な利用が展開され始めている。例えばエレクトロニクスの分野では、超電導材料や半導体材料あるいは強磁性材料などに、物理材料の分野では、非線形光学材料や触媒などに、機械材料としては、マイクロ潤滑材や緩衝材などに、応用し活用する技術が開発されつつあり、さらに生理活性材料や食品材料あるいは医薬品などへの利用も提案されている。

また、詳細は不明であるが、球形構造の内部にKやLaなどの金属原子を内包せしめた、新しい構造材料の開発にも興味がよせられていることも報告されている。

一般に新しい材料技術の発展にともない特許出願も多数報告されるのが常であり、フラーレンの場合も例に漏れず、フラーレンに関する特許情報では、最近、フラーレンの製造法や精製法の改良をはじめ、エレクトロニクスの分野や物理材料の分野あるいは機械材料など多岐にわたって公開されているが、フラーレン自体の生理活性材料や食品材料あるいは医薬品などへの利用にかかる公報技術はほ



とんど開示されていない。しかしながら、これらの分野においてわずかに公開された技術でみてみると、特開平10-45408号公報では、フラーレンを含む超微粒炭素組成物溶液を穀物などの食品に含浸せしめて高鮮度と高品質を保持せしめる方法、特開平9-322767号公報では、フラーレンが活性化する一重項状態の酸素と光線照射によりウイルスを不活性化する方法、特開平9-278625号公報には、フラーレンを油性成分に溶解した、塗布色が目立たず日焼け防止効果に優れたサンケア用化粧品などが報告されている。

フラーレンの生理活性材料や食品材料あるいは医薬品などへの応用は、日常生活に直接関連する技術開発としてきわめて重要で、利用範囲も広がってくると予想されており、医学の分野では、フラーレンが生体の持つ免疫効果を上げる物質として癌の治療等の方面で研究されている。例えば、一定の分子量を持つフラーレンを白血球に与えると、免疫物質の生産を刺激し、また、フラーレンは全部が炭素から出来ているので体内で破壊される速度が格段に遅く、且つ一般的な炭と違う大きさのナノメートル単位によって腸管での吸収が可能になるものと考えられている。

#### 発明の開示

上述のように、フラーレンの生理活性材料や食品材料あるいは医薬品などの分野への応用は、非常に発展が期待されているが、本発明では、このフラーレンの無限とも言える有用性を、特に生理活性材料や健康医療品の分野に生かすべく上記課題の解決を目指すものである。

そこで、本発明者らは、フラーレンを含む水を飲用に供することにより、健康状態の改善、例えば簡単に生理活性機能が高まることを発見するに至り、本発明を完成した。

また、本発明では、健康状態の改善に寄与するフラーレンを含む水を効率的に製造する方法及び装置を提供することを課題とする。

すなわち、本発明は、上記の課題を解決し、フラーレンの技術開発と応用面の展開に寄与せんとするもので、新規なフラーレン水の製造方法とその装置及び新規なフラーレン水を利用した健康飲料水を開発したものである。

なお、本発明では、水分子を内包したフラーレンを含む水を「フラーレン水」という。

本発明の基本的特徴は、高圧水中でフラーレンを製造し、水分子を内包したフラーレン及びフラーレンが水中に浮遊した飲料水を生成せしめることにあり、具体的には、次の(1)～(4)に示されるものである。

- (1) 高圧水中で酸素と水素の混合ガスを燃焼させ、その燃焼ガスでグラファイト棒を燃焼することにより、水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を製造する方法。
- (2) 高圧水収容タンク、酸素と水素の混合ガス噴射ノズル、グラファイト棒、点火装置及び燃焼室を備えた、水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を製造する装置。
- (3) 酸素と水素の混合ガス燃料が、水の電気分解により供給されることを特徴とする上記(2)のフラーレン水を製造する装置。
- (4) 水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を精製した健康飲料水。

本発明において最も重要な特徴は、フラーレンが単に浮遊したフラーレン水と異なり、本発明で得られるフラーレン水は、水分子を内包したフラーレンが水中に浮遊したもので、この内包水分子がフラーレン構造と相関作用して、新規で顕著な生理活性作用をなすという新規の知見に基づくものである。

本発明の水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を精製した、健康飲料水は、最近の社会の健康志向に応じて、健康の要望に充分に応えられる画期的な飲料となるものと予想されるが、水分子を内包したフラーレンが何故に健康への効能を有し、また、いかなる生理活性作用を有するのかは、現在では不明であるけれども、本発明らはこれらのメカニズムを明確化するべく鋭意研究中である。

#### 図面の簡単な説明

図1：本発明のフラーレン水の製造フローシート

図2：本発明のフラーレン水製造装置を示す概略図

図3：本発明の水分子を内包したフラーレンを示す結晶構造図

図4：フラーレンの報告されている物性

#### 発明を実施するための最良の形態

上述するようにフラーレン自体の工業的生産規模に応じた製造法は確立されているが、その中で電極の黒鉛をアーク放電やレーザ光照射により気化し、炭素蒸気を発生させ、これを冷却して煤を形成させ、その中にフラーレンを生成せしめる方法が、代表的な製造法である。また、KやLaなどの金属原子を内包せしめたフラーレン分子も、KやLaをアーク放電やレーザ光照射によって黒鉛と同じきに気化させることにより製造されているが、本発明は、フラーレン自体の製造に関するものではなく、水分子を内包したフラーレンを含む水の製造にかかわるものであることを特徴とする。

本発明で得られる水分子を内包したフラーレン水は、従来、製造されていない新規の生産物であり、また、本発明では、その製造のために従来知られているようなアーク放電やレーザ光照射による気化手法を使用することなく、燃焼法によりフラーレンを含む水を製造する新しい方法を開示するものである。

本発明者は、フラーレン水を効率的かつ経済的に製造することと、飲用に供することとを考慮して鋭意検討した結果、水素と酸素を燃焼させ、その燃焼ガス中に純粋なグラファイト棒を挿入し、加熱する方法を着想し、水とカーボン以外の物質を作らないようにするために水中で水素と酸素を燃焼させるのに、高圧水中で燃焼させてフラーレン水を製造することができた。

また、本発明で得られたフラーレン水に含まれるフラーレンの量は微量であり、分析限界を越えているために簡単には特定は出来ないが、精密分析により確認が可能である。上記の製造法で水中に発生する炭素構造体のすべてがフラーレンではなく、未燃焼のカーボンも含まれる。また、飲用上の未燃焼カーボンの量にも限りがあるために、反応させる時間と燃焼させる燃料の量の制御が必要で、反応時間が短い場合は製造した水が一定の効果を持たず、また反応時間が長すぎると、水の味に渋みが出て飲用に向かなくなる。

本発明では、上述するように被加工水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊

するフラーレン水を製造する方法及びそれを実施するための装置を新たに開発したものである。

図面によって本発明の方法及び装置を詳細に説明する。

図1は、本発明のフラーレン水製造のフローチャート、図2は、本発明のフラーレン水の製造のための耐圧容器、図3は本発明で得られたフラーレン水の結晶構造、図4はフラーレン自体の物性を示す。

図2における本発明のフラーレン水の製造装置1は、フラーレン水製造のための耐圧容器2、原料ガス発生のための水分解装置3及びフラーレン水のろ過装置4よりなっている。

本発明の耐圧容器2の基本構造は、高圧水収容タンク5、酸素と水素の混合ガス噴射ノズル14、燃焼室6、及びグラファイト棒10を備えた、水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を製造する装置である。付設するものとして、原料の水素ガスと酸素を供給するための水の電気分解装置3及び得られたフラーレン水のろ過装置4がある。

本発明の耐圧容器2は、金属製の、好ましくはスチール製の高圧水収容タンク5からなっており、この高圧水収容タンク5において水電気分解装置3で発生した水素ガス供給路16と酸素供給路17から供給された酸素と水素の混合ガスを、噴射ノズル14から燃焼室6に高圧で吹き出すようにしている。燃焼室4内部にグラファイト棒10が供給シリンダー13から燃焼量に応じて漸次送出されるようになっている。水素ガスと酸素の混合ガスは、点火装置11により点火され、カーボンあるいは水分子を内包したフラーレンが加圧水9中に放出される。これらを含む高圧水9は、高圧水収容タンクの底部の取り出し口8より外部に取り出し、適宜、ろ過装置4で順次ろ過される。

このうち、原料ガス発生のための水電気分解装置3に替えて、水素ガス及び酸素ガスの高圧ポンプを用いることも可能である。ただ、本発明におけるように水の電気分解により供給される酸素と水素は全く純粋なガスとなっており、燃料ガスとしての原料ガスを効率良く供給できるという利点がある。

本発明では、水製造の原料として、原料ガス発生のための水電気分解装置3において水の電気分解によって水素ガス16及び酸素17を発生させる例で、18

、18'及び19は、それぞれ陰極板、陽極板を示す。上述するように水素ガス及び酸素として、各収納ポンプより直接的に高圧水収容タンク5内に供給することは、勿論、可能である。

本装置では、電気分解により発生した水素16と酸素17を、ポンプを介してノズル14より燃焼室6に噴射して、混合ガスを完全に燃焼し、完全な超高温の水蒸気ガスの燃焼状態とする。この燃焼ガス中に純粋なグラファイト棒10を挿入して、加熱、燃焼させるようにする。グラファイト棒は、燃焼量に応じて一定量づつシリンダー13内より供給される。燃焼に際しては、水素ガス16と酸素17の混合比が厳格に2対1になるように制御する必要がある。また、圧力調節弁7を設けて高圧水収容タンク内の圧力調整も必要である。

燃焼室6内で高温に加熱、燃焼されたカーボン12は、燃焼室4から加圧水9中に放出されると、カーボンの一部は結晶構造をとるようになる。この結晶構造は、コランニュレンと称される六角形構造が五個集まって朝顔の花のような形状をした炭素構造と考えられ、さらに、これに炭素原子が再配列し、球状に近くなり、このときに水分子を1個取り込み、水分子よりも大きな籠構造を持つフラーレンが水分子を内包して、エネルギー的に安定したサッカーボール形状となるものと考えられる。

このようにグラファイト棒の燃焼によって発生した主たるフラーレンは $C_{60}$ のものであり、上述のように水分子よりも大きな籠構造を持つフラーレンが水分子を内包する。この構造は、模式図として図3に示すようにサッカーボール用の構造の中に点線の円形で示される水分子が内包された状態である。

このような状態のフラーレン構造のものが生じた結果、疎水性の非常に強い炭素分子が安定した状態で水中に浮遊し、活性剤を使用しなくても見かけ上、溶解状態になるものと推測される。

例えば、1トンのフラーレン水を製造する生産スケールでは、毎秒5L程度の混合ガスの噴射量で2時間程度がよく、またガス圧力をかけすぎると、装置の構造が破壊される危険がある。また、圧力が少ないと、燃焼室からガスが吹き上ってしまい、加熱されたカーボンがそのまま気泡に包まれて水上に発散してしまつて、フラーレンの発生状態が悪くなる。このときの好ましい気圧は、3.5気圧

程度である。高圧水収容タンク内の高圧に加圧した水の圧力は、2気圧とする。

この装置の操作は、高圧水収容タンク5内に高圧の水素ガス16、酸素17をポンプを介してノズル14より噴射し、点火装置11によって点火して超高温の水蒸気ガス燃焼状態とし、その燃焼ガス中に純粋なグラファイト棒10を挿入して燃焼させる。

なお、この装置においては、水とカーボンあるいはフラーレン以外の物質を作らないようにするため、水中で水素と酸素を燃焼させることを必須としているのであり、このとき不純物を含むことなく、純粋に水中で水素と酸素を燃焼させるために、高圧下で燃焼させることが必要である。また、グラファイト棒を挿入する位置は、混合ガスが完全に燃焼し、完全な超高温の水蒸気ガスになる域としなければならない。生成した、水分子が内包されるフラーレンは、疎水性が非常に強い炭素分子なので安定した状態で水中に浮遊し、活性剤を使わなくても見かけ上溶けた状態になる。かくして製造された、新規なフラーレン水は取出し口より取り出し、適宜、ろ過装置に供給される。

本発明の他の特徴は、上述のようにして製造された、水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を精製して、健康飲料水とする点にあり、生成した水には未燃焼のカーボンが多量に浮遊し、そのまゝでは飲用に適さないためろ過による精製の必要がある。

このときのろ過方法は、生成したカーボンあるいはフラーレンを必要以上に除去しないようにするために、イオン交換や逆浸透膜などの方法を使わず、飲用に適した水を作るために次のようなフィルター装置の使用が好ましい。すなわち、フィルターには中空糸膜が好適であり、高圧水収容タンクより排出された高圧水を順次中空糸膜でろ過を行なうと、フラーレン水の特性上及びフィルターの寿命からも好ましく、これにより食品衛生規格にも合致した飲料水が製造できる。

なお、生成したフラーレンは、ナノミクロンのスケールなので、通常のフィルターではろ過が困難であるが、極く微量のフラーレンが本発明で得られる高圧水の中に含まれるものと考えられる。

次に、実施例に基いて本発明の実施態様を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 実施例

図2に、本発明の製造装置の代表的な実施例が示されており、高圧水収容タンク5、酸素と水素の混合ガス噴射ノズル14、及び、グラファイト棒10を備えた、水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水の製造装置が示される。

高圧水収容タンク5は、金属製の超高圧に耐性を有する耐圧タンクであり、水素供給路16と酸素供給路17から供給された酸素と水素の混合ガスの噴射ノズル14より燃焼室6に噴射し、燃焼室内部にグラファイト棒10がシリンダー13より供給されている。高圧水収容タンク5内は、圧力調節弁7で圧力制御することが必要である。混合ガスは点火装置11により点火され、カーボンないし水分子を内包したフラーレン12が加圧水中に放出される。水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水は、取出し口8より外部に取り出す。取り出されたフラーレン水は、適宜、ろ過装置4(21~24)を経て製品となる。

この装置の操作について説明すると、上述するように加圧タンク5内に、高圧下で水素と酸素を供給して混合ガスをノズル14から噴射して、点火装置11によって点火して混合ガスを完全に燃焼し、完全な超高温の水蒸気ガス燃焼状態とする。その燃焼ガス中にグラファイト棒10を挿入し、燃焼させる。ノズル内で高温に加熱されたカーボンが加圧水中に放出されたとき、その炭素の一部が結晶構造をとり、これに炭素原子が再配列して球状に近くなり、このときに、水分子を取り込み内包して、次いで、エネルギー的に安定したサッカーボール形状となる。生成した、水分子が内包されるフラーレンは、疎水性が非常に強い炭素分子なので安定した状態で水中に浮遊し、活性剤を使わなくても見かけ上溶けた状態になる。

かくして製造された、新規なフラーレン水は取出し口より排出し、ろ過装置4に送る。ろ過装置4は、中空糸膜で50ミクロン、25ミクロン、3ミクロン、0.5ミクロン及び0.1ミクロンと順次して、最終的には極く微量のフラーレンが含まれるフラーレン水が得られる。

### 実施条件 (例)

製造タンク内圧； 圧力2気圧

混合ガス；5リットル／sec （3.5気圧）

噴射時間；2時間

グラファイト供給量；1.5kg／2h

生成フラーレン水；約1トン

生成したフラーレン水を、50ミクロン、次に25ミクロン、3ミクロン、0.5ミクロン、0.1ミクロンの中空糸膜で順次に濾過を行ない、水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン健康飲料水を得た。

#### 健康飲料水の試飲

成人男女52人のモニターにより、水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン健康飲料水を試飲し、健康増進及び生理活性機能への効能と効果を確認した。

#### 試飲条件とモニター結果

1日の試飲量；コップ1杯位	5名
3杯まで	22名
4杯以上	22名
味	；美味しい 39名
	無味 13名
臭い	；気にならない 51名
	気になる 1名
効能例	；体調増進 22名
	食欲増進 32名
	薬理効果補助 11名
	便秘解消 14名
	疲労回復 49名
	血糖値低下 3名
	下痢改善 3名
	胃腸快調 17名
	肌荒れ回復 8名
	肩凝り回復 16名



目の疲れ回復	1名
痛風解消	1名
血圧低下	5名
腎臓結石解消	1名
肺癌進行停止	1名

上記モニター結果によれば、試飲段階では「(味が) 美味しい」と感ずる人は「無味」と感じた人の3倍近くおり、臭いについてはほとんどの人が「(臭気が) 気にならない」と回答していることは、本発明で得られるフラーレン水は、大多数の人にとって飲み易い飲料であることがわかる。

また、試飲した人の中では、疲労回復、食欲増進、体調増進、胃腸快調、肩凝り解消、便秘解消などの上での改善効果を挙げている人が多いことからみて、本発明のフラーレン水は、健康飲料として十分な効果を発揮するものと考えられる。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、新規なフラーレン水の製造方法とその装置及び新規なフラーレン水を利用した健康飲料水を提供するもので、フラーレンを簡易に効率的に製造できる。また、水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水は、多数のモニターによる試飲試験からみると、健康飲料として顕著な効果を奏するものである。

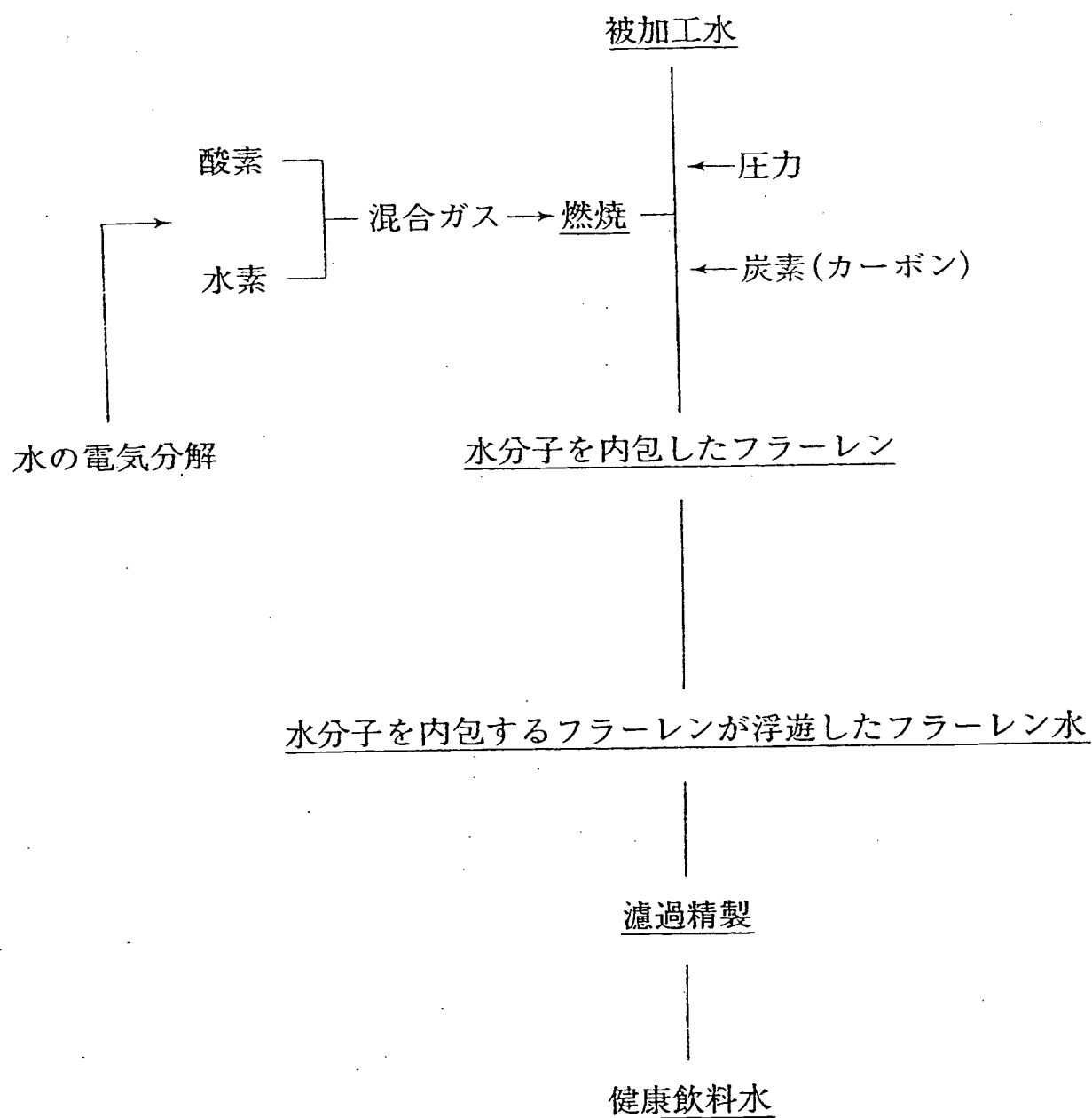
なお、本発明のフラーレン水は、健康増進作用の外に免疫力の向上などの生理活性面での用途が期待される。

## 請求の範囲

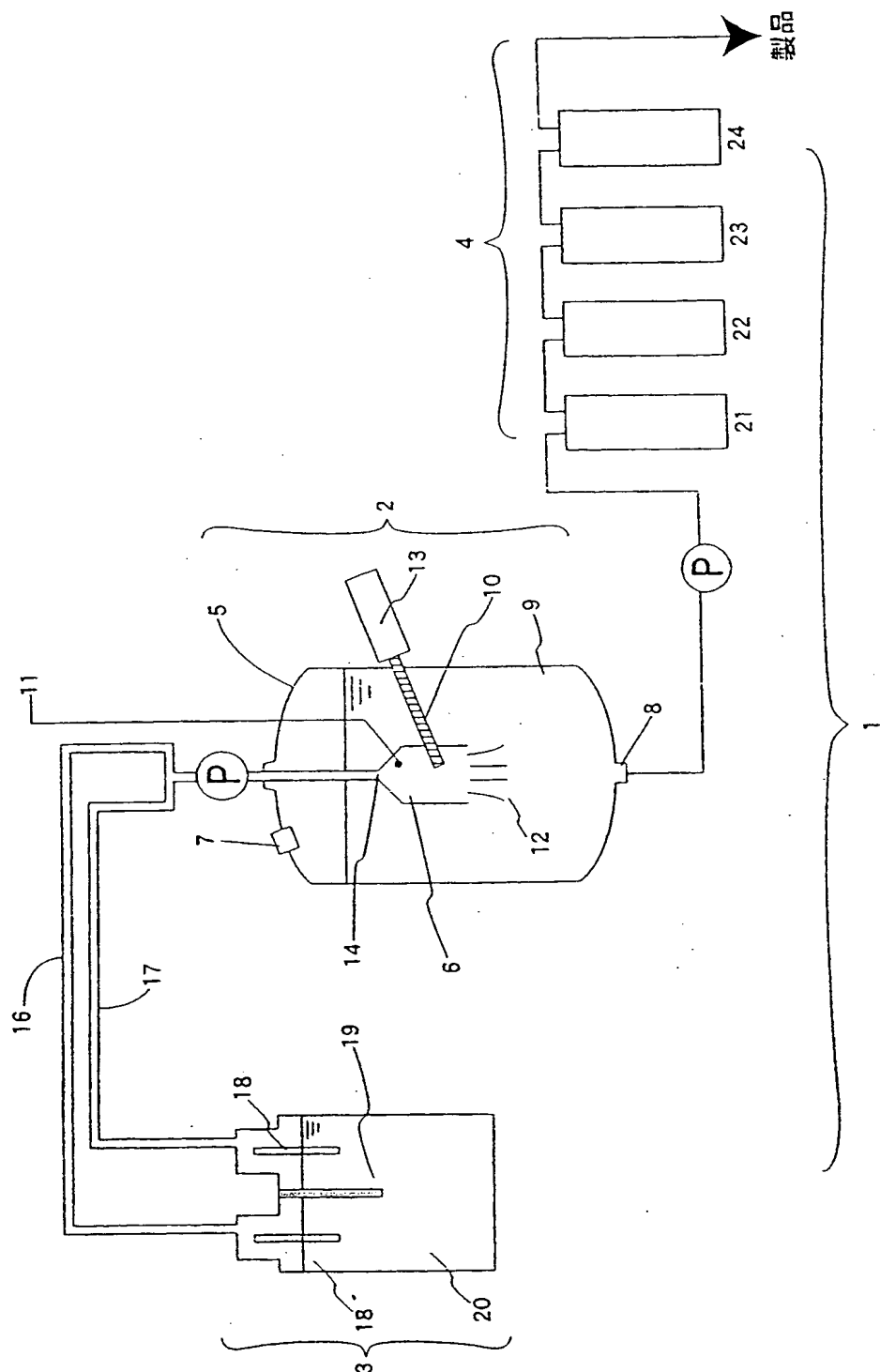
1. 高圧水中で酸素と水素の混合ガスを燃焼させ、その燃焼ガスでグラファイト棒を燃焼することにより、水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を製造する方法。
2. 高圧水収容タンク、酸素と水素の混合ガス噴射ノズル、グラファイト棒、点火装置及び燃焼室を備えた耐圧容器より構成された、水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を製造する装置。
3. さらに酸素と水素の混合ガスを製造するための水電気分解装置を付設することを特徴とする請求項2に記載のフラーレン水を製造する装置。
4. さらに、カーボン残渣を除去するためのろ過装置を付設することを特徴とする請求項2又は3に記載のフラーレン水を製造する装置。
5. 水中で水分子を内包したフラーレンが浮遊するフラーレン水を精製した健康飲料水。

[図 1]

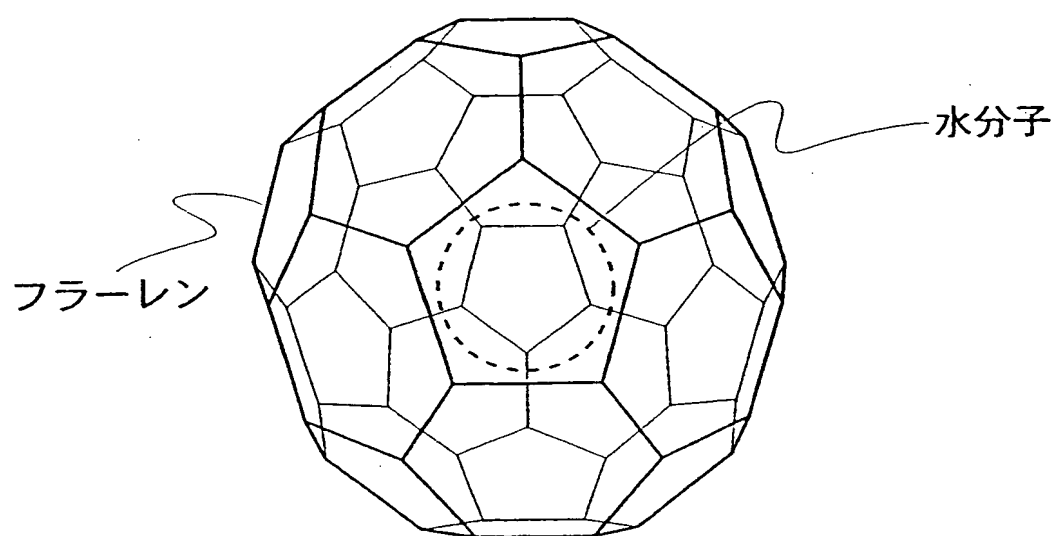
## フラーレン水製造フローチャート



[図 2]



[図 3]



[図 4]

C<sub>60</sub> の様々な性質 (化学, 46, 830 (1991) の表をもとに作成)

性質 (物理量)	測定値など	性質 (物理量)	測定値など
● 分子量	720.66	● 電子親和力	2.65 ± 0.02 eV
● 質量数	720	● 還元電位 (E <sub>red</sub> vs Fc/Fc <sup>+</sup> ), アセトニトリル/トルエン, (Et <sub>4</sub> N)	
● 分子構造	切頭二十面体 (<h>, 直径 ~7.1 Å 2 個の六員環に共有された C-C 結合 1.391 Å 五員環を形成している C-C 結合 1.455 Å	BF <sub>4</sub> , -10°C	
● <sup>13</sup> C-NMR スペクトル (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> 溶液)	δ = 143.27 ppm	● 結晶構造	-0.98, -1.37, -1.87, -2.35, -2.85, -3.26 (V) 単体立方晶系 (249 K 以下)
● 赤外吸収スペクトル (KBr ペレット)/cm <sup>-1</sup>	527.4, 576.4, 1182.4, 1428.5	Pa3, Z=4, a=14.041 Å (5 K)	
● 赤外発光スペクトル (気相, 850 ± 100°C)/cm <sup>-1</sup>	527.1, 570.3, 1169.1, 1406.9	面心立方晶系 (249 K 以上)	
● ラマンスペクトル (薄膜)/cm <sup>-1</sup>	273 (s), 437 (m), 496 (s), 710 (m), 774 (m), 1099 (w), 1250 (w), 1428 (m), 1470 (vs), 1575 (m)	Fm3, Z=4, a=14.17 ± 0.01 Å (300 K)	
● 可視紫外スペクトル (ヘキサン溶液, かつこ内は log ε)/nm	211 (5.17), 227 (sh, 4.91), 256 (5.24), 328 (4.71), 390 (3.52), 403 (3.48), 492 (sh, 2.72), 540 (2.85), 568 (2.78), 590 (2.86), 598 (2.87), 620 (2.60)	隣接分子の中心間距離 ~10.0 Å	
● 蛍光スペクトル (トルエン溶液, 室温)/nm 観測されず	(薄膜, 20 K), 706.7 (main), 787.4, 877 (sh)	● 密度	1.729 g/cm <sup>3</sup> (5 K, 計算値) 1.682 g/cm <sup>3</sup> (300 K, 計算値)
● 三重項エネルギー (トルエン溶液)	1.56 ± 0.03 eV (8.60 ± 0.14 kJ/mol)	● 圧縮率 (0~20 GPa)	(5.5 ± 0.5) × 10 <sup>-2</sup> GPa <sup>-1</sup>
● イオン化ポテンシャル	7.61 ± 0.02 eV	● 融点	> 700°C
		● 転移熱 (249 K)	~4.83 kJ/mol
		● 昇華熱	9.58 ± 0.31 kJ/mol
		● 電気伝導度 (室温)	< 10 <sup>-8</sup> S cm <sup>-1</sup>
		● モル磁化率	-(260 ± 20) × 10 <sup>-6</sup> emu/mol
		● 超伝導性	K <sub>3</sub> C <sub>60</sub> (18), Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub> (28, 30), Rb <sub>3</sub> CsC <sub>60</sub> (31), RbCs <sub>2</sub> C <sub>60</sub> (33), K <sub>3</sub> CsC <sub>60</sub> (24), Na <sub>3</sub> CsC <sub>60</sub> (12), Na <sub>3</sub> RbC <sub>60</sub> (2.5), Na <sub>3</sub> KC <sub>60</sub> (2.5), Li <sub>3</sub> CsC <sub>60</sub> (12), Ca <sub>3</sub> C <sub>60</sub> (8.4), Sn <sub>3</sub> C <sub>60</sub> (12)
		● 強磁性	強磁性のキュリー温度: TDAE <sub>n</sub> C <sub>60</sub> 16.1 K

\* キュリー温度: 冷却していったとき常磁性体が強磁性体に変化する温度, TDAE はラトラキス(ジメチルアミノ)エチレンを表す。

(出典: 谷垣勝己 外 3 名 共著「フラーレン」産業図書, 平成 4 年 10 月 27 日初版 第 16 頁より抜粋)

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KODAMA, Yoshihiro  
Enju-Ochanomizu Bldg. 3F.  
17-2, Sotokanda 2-chome  
Chiyoda-ku  
Tokyo 101-0021  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 06 November 2000 (06.11.00)	
Applicant's or agent's file reference	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
International application No. PCT/JP00/04894	International filing date (day/month/year) 21 July 2000 (21.07.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 22 October 1999 (22.10.99)
Applicant PHILD CO., LTD et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
22 Octo 1999 (22.10.99)	11/301149	JP	06 Octo 2000 (06.10.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Carlos Naranjo  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

## PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:  
KODAMA, Yoshihiro  
Enju-Ochanomizu Bldg. 3F.  
17-2, Sotokanda 2-chome  
Chiyoda-ku  
Tokyo 101-0021  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 26 April 2001 (26.04.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference			
International application No. PCT/JP00/04894	International filing date (day/month/year) 21 July 2000 (21.07.00)	Priority date (day/month/year) 22 October 1999 (22.10.99)	
Applicant PHILD CO., LTD et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
AU, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
BR, CA, CN, EP, HU, ID, IN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, TR

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 26 April 2001 (26.04.01) under No. WO 01/28921

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KODAMA, Yoshihiro  
Enju-Ochanomizu Bldg. 3F.  
17-2, Sotokanda 2-chome  
Chiyoda-ku  
Tokyo 101-0021  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 22 August 2000 (22.08.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference	International application No. PCT/JP00/04894

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

PHILD CO., LTD (for all designated States except US)

HIRATA, Yoshihiro et al (for US)

International filing date : 21 July 2000 (21.07.00)  
Priority date(s) claimed : 22 October 1999 (22.10.99)  
Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 04 August 2000 (04.08.00)  
List of designated Offices :

EP : AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE  
National : AU,BR,CA,CN,HU,ID,IN,KR,MX,NO,NZ,PL,RO,RU,SG,TR,US

**ATTENTION**

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase  
☒ confirmation of precautionary designations  
☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Masashi HONDA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

## INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

## REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.